

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

## ⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-90543

⑬ Int.Cl.<sup>1</sup>C 08 J 7/00  
B 29 C 59/14  
B 29 D 7/00

識別記号

306

庁内整理番号

7206-4F  
7639-4F  
6660-4F

⑭ 公開 昭和63年(1988)4月21日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 粗面化されたフィルムあるいはシート状物およびその製造法

⑯ 特願 昭61-236894

⑰ 出願 昭61(1986)10月3日

⑱ 発明者 赤木 孝夫 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑲ 発明者 山口 新司 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

⑳ 出願人 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地

㉑ 代理人 弁理士 本多 堅

## 明細書

## 1. 発明の名称

粗面化されたフィルムあるいはシート状物  
およびその製造法

## 2. 特許請求の範囲

- 低温プラズマ中で、フィルムあるいはシート状物を構成するポリマー基質に比し不活性である微粒子を、表面に付着させたフィルムあるいはシート状物にプラズマ照射してなるフィルムあるいはシート状物であつて、該フィルムあるいはシート状物の表面には、微粒子を核とした肥厚化物が凸部となつて形成され、その互いに隣接する凸部間の中心間距離が0.01ないし1ミクロンであり、該凸部が1平方ミクロン当たり1ないし200個存在する凹凸となつていることを特徴とする粗面化されたフィルムあるいはシート状物

- フィルムあるいはシート状物の表面に付着させた微粒子が、含ケイ素無機微粒子、周期律表第Ⅱ族金属の酸化物およびまたはその塩類からなる群から選ばれる1種または2種以上の無機微粒子であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の粗面化されたフィルムあるいはシート状物

なる無機微粒子、酸化アルミニウム、酸化トリウムおよび酸化ジルコニウムからなる群から選ばれる1種または2種以上の無機微粒子であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の粗面化されたフィルムあるいはシート状物

- 低温プラズマ中でフィルムあるいはシート状物を構成するポリマー基質に比しより不活性である平均一次粒子径が0.5ミクロン以下の微粒子を表面に付着させる工程、該微粒子を付着させたフィルムあるいはシート状物に低温プラズマ照射を行なう工程、を包含することを特徴とする表面上に凹凸を形成させる粗面化されたフィルムあるいはシート状物の製造方法

- 離堆表面に付着させる微粒子が、含ケイ素無機微粒子、周期律表第Ⅱ族金属の酸化物およびまたはその塩類からなる無機微粒子、酸化アルミニウム、酸化トリウムおよび酸化ジルコニウムからなる群から選ばれる1種または2種以上の無機微粒子であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の粗面化されたフィルムある

## 特開昭63-90543 (2)

## いはシート状物の製造方法

5. フィルムあるいはシート状物の表面に付着させる微粒子の付着量が該フィルムあるいはシート状物に対して0.0005ないし1.0質量%であることを特徴とする特許請求の範囲第3項記載の粗面化されたフィルムあるいはシート状物の製造方法

## 3. 発明の詳細な説明

## (発明の利用分野)

本発明は、表面に、極端な凹凸を有し、書写材料、電気材料として、あるいは記録媒体としてのテープあるいはディスク材料等として優れた性質を有するフィルムあるいはシート状物とその製造方法に関するものである。

尚本発明は、織布、不織布等の布、紙状物を除いた二次元物、いわゆるフィルムあるいはシート状物を対象とし、後者はディスクの如き硬質な薄板状物をも包含意味するものであるが、以下では単にフィルムとして記載する。

は付着させる際、平滑なフィルムでは、付着量が少であつたり、あるいは付着物が脱落しやすい難点があつた。

これらの難点を解消するために、種々の方策が提案されている。例えば、ポリエスチル重合反応系に粉体を添加した粒子含有ポリエスチルよりフィルムを製造したり、あるいは重合反応系中で不溶化して粉体化させた粒子含有ポリエスチルよりフィルムを製造することが知られている。しかし、この方法では目的とする粗面度が得られにくく、粗面度をある程度大としようとする多量の粒子を添加したり、かなり粒径の大きな粒子の添加が必要であつた。従つて、最初より存在した、あるいは凝聚によつて生ずる粗大粒子のためにフィルムの押出し調子が不良となつたり、またポリマー物性の変化のため成形性が低下するのが欠点であつた。

また、フィルム成形後、粉体含有樹脂塗料でコートする方法が知られているが、その操作が繁雑であり、溶剤の蒸発による環境汚染が問題である

## (従来の技術)

従来、ポリエスチル特にポリエチレンテレフタレートはその優れた物理的、化学的あるいは電気的性質のため、フィルムとして各種の用途、すなわち筆記用、写真用、金属蒸着用、包装雑貨用、電気絶縁用、磁気テープ用、粘着テープ用等として用いられている。しかし、フィルム表面が平滑であるため種々の不都合を生じている。

例えば、書写材料としては、鉛筆筆記性が不良で、黒鉛の付着が十分でなく、あるいはインクで筆記する場合にはインクの受容性および付着性が不良で、練分にはじきが生じたり、漫談むらを生じるのが欠点であつた。

また、フィルムの製造加工工程において、ロール巻き、糸子巻きなどを行なう場合、滑り特性が良好なことが必要であるが、特にコンデンサー用フィルムのごとき極薄物においては、滑り不良および静電気発生のために糸子巻き加工がしばしば不能となつていた。

その他、フィルム表面に他物質をコートあるい

ばかりでなく、塗膜の密着性、耐久性、粗面化効果も不十分なものであつた。

さらに、他の方法としてフィルム表面をアルカリ水溶液あるいはアミン系溶媒で化学的に処理して、表面をエッティングする方法も提案されているが、その効果はあまり大きくなく、目的を達することはできなかつた。

また、ポリエスチルに異種ポリマーをブレンドする方法、発泡剤と共に押出してフィルム化する方法等もあるが、押出し成形性あるいはフィルム延伸性を低下させたり、あるいはポリエスチル・フィルムの優れた特性を失なわせるのが問題であつた。

さらにまた以上のような難点を解決すべき方法として、微粒子を添加したフィルムを製造し、得られたフィルムを、該フィルムに対して可溶性あるいは分解性を有する溶剤で表面を溶出、侵蝕処理することによつて、極めて微細な凹凸を付与出来る粗面化ポリエスチルフィルムの製造方法も提案されている。しかしこの方法は、微粒子をポリ

## 特開昭63-90543 (3)

マー中に混入しなければならないという大きな制限があり、またフィルムを溶剤で溶出、侵蝕処理するもので、液体処理であるために工業的に採用するのに種々難点があり、また処理速度が遅く、より簡単な乾式での処理で、かつ高速に処理できる手段が望まれていた。

## (発明が解決しようとする問題点)

従つて本発明は、フィルムの表面に適度な凹凸を付与せんとするのに、ポリマー中へ微粒子を混入しなければならないといった制限のない、しかも工業的に簡単かつ高速な処理が出来る方法を実現せんとするものである。またフィルム表面に形成する凹凸が、その高さが壊つた表面凹凸形態を実現せんとするものである。

## (問題点を解決するための手段)

本発明者は、これらの課題を解決すべく種々研究を行なつた結果、フィルムの表面に、低温プラズマ中で該フィルムを構成するポリマー基質に比しより不活性である平均一次粒子径が0.5ミクロン(以下μと略記)以下の微粒子を付着させ、該

なわれている樹脂加工方法を採用することができます。例えば樹脂板をバッティング、スプレー、印捺、コーティングなどの方法によりフィルム構造物に付与した後マングルなどで適宜の付着量に調整した後、乾熱あるいは湿熱処理することによつてフィルム表面に付着される。

微粒子とフィルムの接着性を強固にしたい場合には、微粒子を付着させる時に同時に、または微粒子を付着した後に接着性樹脂を付着させることができます。この接着性樹脂としては分散エマルジョンのものが使用しやすく、微粒子と同時に付着させる場合は微粒子のコロイド状物と混合時に互いに凝集しない組合せのものであればよい。例えば微粒子としてコロイダルシリカを用いる場合、樹脂エマルジョンとしては一般的にカチオン系のものはコロイダルシリカと凝集しやすいので、アニオン系またはノニオン系のものが好ましい。無論微粒子と接着性樹脂との混合系に帶電防止剤などの仕上剤を含有させてもよく、また微粒子付着後に接着性樹脂をつける場合には、これら仕上

付着させたフィルムに低温プラズマ照射を行なうことを見出した。そしてこの手段により、フィルム面上に、その互いに隣接する凸部間の中心間距離が0.01ないし1.0μである凸部が、1平方ミクロン当たり1ないし200個存在する凹凸となり、しかも凸部の高さがよく壊つた凹凸構造を有するフィルムを得ることに成功した。

本発明における微粒子は、低温プラズマ中でポリマー基質に比し、より不活性であることが重要であり、含ケイ素無機粒子、周期律表第II族金属の酸化物およびまたはその塩類からなる無機微粒子、酸化アルミニウム、酸化トリウムおよび酸化ジルコニウムからなる群から選ばれる平均の一次粒子径が0.5ミクロンより小さい微粒子が用いられ、より好ましくは0.2ミクロン以下、さらに好ましくは0.07ミクロン以下のものが用いられる。

微粒子としてはその分散性などから、できればコロイド状に分散させたものが使用しやすいが、これに限定されるものではない。

微粒子をフィルム表面に付与する方法は通常行

被は、どちらに含有させてもよい。

また微粒子のフィルムに対する接着性を付与する方法として、微粒子付着後プラズマ照射し、その後接着性樹脂を付着させる方法も有効である。この方法の1つとして接着性樹脂をプラズマ重合で付着させる方法がある。この方法は耐久性を著しく向上させることができると同時に、工程が、低温プラズマ照射—プラズマ重合というドライプロセスで処理できる利点がある。プラズマ重合により樹脂を形成させる方法としては、プラズマエッティング終了後ラジカルを残留させた状態でモノマーを導入させる方法及びプラズマエッティング後さらに放電状態下にモノマーを導入してプラズマ重合させる2つの方法がある。このプラズマ重合できる接着性樹脂としては、沸点が比較的低く常温で揮発性のものが好ましい。このようなものとしてはアクリル酸、メタアクリル酸またはこれらのエステル、ケイ素化合物、フッ素化合物等がある。

本発明の凹凸部形成のメカニズムは、フィルム

## 特開昭63-90543 (4)

を構成するポリマー基質の、微粒子で遮蔽されない表面部分はプラズマ照射により飛散し凹部を形成するが、基質表面に付着させた微粒子はプラズマ照射によつても飛散することなく基質表面に残り、かつ該微粒子によつて遮蔽された基質部分が残ることによつて、該微粒子を核とした肥厚化物が凸部となつて形成されるものと思われる。即ち、フィルム表面上に付着させた微粒子は基質に対する遮蔽物となつており、その遮蔽物がない部分がプラズマにより基質内部へ順次エッティングされていくものと思われる。したがつてこのメカニズムにより、フィルム表面に、多くの、離れたサイズの凹凸部を形成させるためには、フィルム基質表面上にできるだけ均一に、できるだけ多くの微粒子を存在させることが極めて重要であると考えられる。しかしそれと共に、遮蔽物となる微粒子の層が必要以上に厚くては基質内部へのエッティングが阻害されるので、できるだけ薄い膜状態となつていることが好ましい。その点で、微粒子のフィルム表面上への付着量はフィルムに対して

がある。

本プラズマ処理によつてフィルム表面上に形成される凸部は、繊維表面を走査型電子顕微鏡で1万倍以上に拡大して写つた写真で観察・測定される。

本方法によつて、フィルム表面上に0.01~1.0μの凹凸が形成される。ここでこの凹凸とは、上記電子顕微鏡写真でフィルム表面上に形成された凸部の中心(あるいは中心付近)と隣の凸部の中心(あるいは中心付近)までの距離を約30個場所を変えて測定し、平均した値である。

この値が0.01μより小さく、逆に又1μより大きくなるとやはり凹凸効果がない。より好ましくは0.1~0.5μのものである。

又この凹凸は、個数でいえば1平方ミクロン当たり1~200個存在していることが好ましい。この個数の測定もフィルム表面を走査型電子顕微鏡で1万倍以上に拡大して写つた写真で、一辺を1ミクロンとする正方形内に存在する凸部の個数を

0.0005~1.0重量%、より好ましくは0.05~2重量%とするのがよい。付着量が0.0005%よりも少くとも、また10%を越えても、共に有効な凸部を形成させることが出来ない。

プラズマとは、物質に高いエネルギーが与えられて、分子または原子が解離し、中性原子のほかに陽イオンとこれにほぼ釣合つた数の陰イオンまたは電子を含んだ気体となつた状態を指す。通常低温プラズマは10 Torr以下の減圧下のガス雰囲気に低周波、高周波あるいはマイクロ波による高電圧を印加することによって発生させる。この発生させられた励起原子、イオン、電子等がポリマー基質表面に作用し、表面をエッティングするものである。低温プラズマを発生させるためのガスとしては、例えば酸素、空気、窒素、アルゴン、オレフィン等が好ましく用いられる。

低温プラズマ処理の条件は、対象となる繊維の材質、組成、形状および目的とする濃度混合によつて装置のタイプ、形状、ガスの種類、流量、真空度、出力および処理時間等を適宜選択する必要

があるものである。この個数が200個以上になると凹凸の形状が小さくなりすぎてフィルムでの凹凸効果は小さい。好ましくは3~100個である。

そしてさらに、本発明で得られる凹凸は、次のような特長点を有している。即ち、フィルムを構成するポリマー基質中へ微粒子を分散含有させたフィルムにプラズマ照射をした場合には、微粒子をポリマー基質中へ分散させたものであるため、フィルム表面からの各微粒子への距離がバラバラで、したがつてこのようなフィルム表面にプラズマ照射を行なえばプラズマ照射によつてフィルム表面に出てくる微粒子の位置(高さ)はバラバラで不規則である。これに対して本発明方法においては、微粒子がフィルム表面で均一高さに付着されているので、そのような状態でプラズマ照射を行なえば、微粒子で被覆されなかつたポリマー基質部分が均一な深さにエッティングされると共に、エッティングされずに残り微粒子を核とした肥厚化物からなる凸部の高さがほぼ均一な高さとなるこ

## 特開昭63-90543(5)

とである。この効果は、例えば、同じ程度のサイズの凹凸であつても、その高さが揃つていていることにより摩擦耐久性を向上させることとなり、その特性を要求されるフィルムにあつては大きな特長点である。

これまでの説明で理解されるように、本発明のフィルムの対象素材はポリエチレン系に限らず、ポリメチルメタアクリレート、ポリアミド、ポリイミド、ポリオレフイン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、エバール、ポリウレタン、テフロン、ポリカーボネイト、ポリオキシメチレン等のプラスチックフィルム、あるいはセロハン、酢酸繊維素フィルム等、從来公知の素材からなるものであつても無論さしつかえない。またフィルムの一部が共重合されたもの、あるいは2成分のブレンド、貼り合わせのものでもよい。

## (実施例)

以下さらに実施例によつて本発明を説明するが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

的的方向性のない凹部構造よりなる凹凸構造が形成され、その凹部の中心間距離は0.7μで、1μ<sup>2</sup>当たり1～2個であつた。

これ等実施例および比較例で得られたフィルムについての静摩擦係数をスリップテスターで測定し、その結果を第1表に示したが、本実施例のものは0.40から0.54と易滑性が極めて良好であるのに対し、比較例は2.1と易滑性不良であつた。

## 実施例

第1表で示す各種フィルムに、同じく第1表で示す各種の微粒子をパッディング法により付着させ、微粒子付着フィルムをつくつた。

得られた各種フィルムを、前記実施例で用いた内部電極型のプラズマ装置内にそれぞれ入れ、周波数13.56MHz、導入ガスとして酸素を用い、真空度0.15Torr、出力50ワットで2分間のプラズマ照射を行なつた。得られたフィルムの、走査型電子顕微鏡での凹凸測定結果は表のとおりであり。これ等フィルムでの鉛筆筆記性を調べた。こ

## 実施例1～4、比較例1

2軸延伸された膜厚5μのポリエチレンテフレートからなる板薄ポリエステルフィルムの片面に、スプレ法により、平均一次粒子径が1.5ミリクロロン(μm)のコロイダルシリカを付着させ、その付着量を変化させて、種々のシリカ付着フィルムをつくつた。

得られた各種フィルムを、それぞれ内部電極型のプラズマ装置内に入れ、周波数13.56MHz、導入ガスとして酸素を用い、真空度0.15Torr、出力50ワットで2分間のプラズマ照射を行なつた。また比較例として、フィルム表面へ微粒子を付着させないでプラズマ照射した場合も実施した。そしてこれ等各々の場合のフィルム表面を走査型電子顕微鏡で観察すると、本実施例の場合、凸部中心間の距離が0.01ないし1μで、1μ<sup>2</sup>当たり1～200個の凸部構造があり、方向性のない凹凸構造が形成されていた。尚凸部の高さは、いずれの場合も、極めて均一な高さのものと観察された。また比較例の場合には、ハニカム構造を有し、比較

の筆記性は、フィルム上に3且鉛筆により図を描き、その刻線部分を顕微鏡で拡大して観察し、黒鉛の付着状態を5段階に分けて評価(数字大の方が良好)したもので、本各実施例の場合いずれも4あるいは5となり、鉛筆筆記性が良好であつた。

以下余白

特開昭63-90543(6)

### (発明の効果)

本発明は、フィルムあるいはシート状物の表面に、微細で、しかも極めて均一な高さの凹凸が密に形成でき、しかもその形成が乾式方式で高速度で出来るものであり、工業上実益のある発明である。

特許出願人 株式会社 クラレ  
代 委 人 弁理士 本 多 威

卷之三

フィルム (厚み: $\mu$ )	電 離 単 位	付 着 量 (mg)	フ ラ イ マ 脱離強 度 (N/m)	電 離 能 力
実験例1 2輪PET(5)	SiO <sub>2</sub>	1.6	0.01~1.6 凹 (1 $\mu$ ) (強/1 $\mu$ )	0.54~4
" 2	"	"	"	0.54~4
" 3	"	"	"	0.43~5
" 4	"	"	"	0.40~5
比較例1	"	—	—	0.21~1
実験例3 2輪PET(50)	SiO <sub>2</sub>	4.5	0.8	0.41~5
" 6 2輪PP(80)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200	"	0.48~4
" 7 2輪シリカレン(100)	CaCO <sub>3</sub>	500	"	0.59~4
" 8 アセテート(40)	SiO <sub>2</sub>	1.6	"	0.43~5

**BEST AVAILABLE COPY**